云 南 植 物 研 究 8(1)：81—86，1986
Acta Botanica Yunnanica

大理翠雀中的新二萜生物碱

陈泗英　　郝小江

（中国科学院昆明植物研究所）

摘要　从大理翠雀根中分到五个二萜生物碱成分，其中两个成分分别鉴定为 methyllycaconitine （3）和delsemine（4）。另三个成分为新二萜生物碱，命名为大理翠雀碱甲(talitine A)、大理翠雀碱乙（talitine B)及大理翠雀碱丙（talitine C)。经质谱、红外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱等解析，碱乙和碱丙的化学结构分别为（1）和（2），碱甲的结构另文报告。

关键词　大理翠雀；大理翠雀碱乙；大理翠雀碱丙

大理翠雀（*Delphynium taliense* Franch）为毛茛科翠雀属植物，分布于云南西北部及北部，该属多种植物在民间供药用，治跌打损伤、风湿、牙痛、肠炎等[2]。我们就其根中的二萜生物碱进行了化学研究，共分离鉴定了五个成分，其中两个为已知生物碱 methyllycaconitine（3）及 delsemine（4）1)，另三个成分为新二萜生物碱，命名为大理翠雀碱甲（talitine A）、大理翠雀碱乙（talitine B）和大理翠雀碱丙(talitine C)。

大理翠雀碱乙为棒状结晶，熔点98—101°C，分子量479，分子式 $C_{26}H_{41}NO_7$。碱乙的红外光谱示有羟基（3500 cm^{-1})；核磁共振氢谱示有4个甲氧基（δ3.26、3.28、3.31、3.44，各3H，s)、二氧亚甲基(δ4.96，5.08，2H，AB，$-OCH_2O-$)[8]、氮乙基（δ1.06，3H，t，J＝7Hz，$-NCH_2CH_3$)、一个羟基（δ3.05，s，1H，重水交换后消失），故碱乙具有示性式 $C_{19}H_{21}(NCH_2CH_3)(OH)(OCH_3)_4(OCH_2O)$，符合 C_{19}-二氧亚甲基类二萜生物碱的特征[6]。碱乙的质谱给出的分子离子峰很弱，M-31的碎片峰为基峰，表明1位具有α甲氧基取代[11]。其核磁共振氢谱中δ3.62（1H，d，J＝4.5Hz）为14位具有α甲氧基取代时的偕质子讯号。δ0.8左右无特征的叔甲基讯号，故18位具有含氧取代[3]；如为羟基取代，其核磁共振碳谱中18位碳讯号的δ值约为70 ppm，如为甲氧基取代，18位碳讯号的δ值约为80 ppm[4]；碱乙18位碳讯号的δ值为 79.4 ppm，故知其18位具有甲氧基取代。另一甲氧基的位置，由于该类成分皆具有16位β甲氧基，故推测为16位取代[10]；同理，二氧亚甲基为

本文于1985年9月26日收到。

1）据文献[7]报道，已知成分 delsemine 可能是在分离过程中，由于氨水的存在而使methyllycaconitine 内酰

7位及8位取代[6]。至于羟基的取代位置，由于碱乙14位β氢的氢谱讯号呈双峰，故羟基为9位或13位取代；如果为13位取代，16位甲氧基的质子讯号要向低场位移至δ 3.60左右[5]，而碱乙的4个甲氧基质子讯号分别在δ3.26—3.44之间，故碱乙羟基应为9位取代。再者，当9位及13位皆无羟基取代时，其核磁共振碳谱中12位碳的讯号δ值为29左右[4]，当13位有羟基取代，由于羟基的β效应而使12位碳δ值向低场位移6—8 ppm[1]；如9位有羟基取代，羟基的γ效应则使12位碳δ值向高场位3—5 ppm[5]；碱乙12位碳δ值为25.1 ppm，故羟基应为9位取代，与核磁共振氢谱的解析一致。综上所述，碱乙的化学结构推定为（1）。

大理翠雀碱丙为针状结晶，熔点238—241°C，分子量523，分子式$C_{27}H_{41}NO_9$。碱丙的红外光谱示有两个羟基吸收（3450、3500 cm^{-1}）、酯基（1715、1250 cm^{-1}）；核磁共振氢谱示有氮乙基（δ1.08，3H，t，J = 7Hz，$-NCH_2CH_3$）、乙酰基（δ2.04，3H，s，$-OCOCH_3$）、3个甲氧基（δ3.26、3.29、3.48，各3H，s，3×OCH_3）、二氧亚甲基（δ4.98、5.06，2H，AB，$—OCH_2O—$），故碱丙应有示性式$C_{19}H_{20}(NCH_2CH_3)(OH)_2(OCH_3)_3(OCH_2O)(OCOCH_3)$，具有与碱乙相同的骨架。

碱丙的核磁共振氢谱中δ4.76（1H，dd，$J_1 = 4$ Hz，$J_2 = 7.5$Hz，1—βH）讯号为1位具有α乙酰氧基取代时的偕质子讯号[9]；δ3.74（1H，d，J = 5Hz，14—βH）为14位具有α甲氧基取代时的偕质子讯号；碱丙的核磁共振碳谱中18位碳讯号的δ值为79.3（t），与碱乙相应的讯号一致，表明碱丙亦具有18位甲氧基取代。依上述同理，16位具β甲氧基取代，7位及8位具二氧亚甲基取代。由于碱丙14位βH呈双峰，且三个甲氧基讯号在δ3.26—3.48 ppm之间，故知9位为羟基取代；再者，碱丙14位βH的δ值较碱乙向低场位移0.14 ppm，与具有9位、10位二羟基取代的赣乌碱（finaconitine）一致，故碱丙亦可能具有9位、10位二羟基取代[5]。将碱丙的碳谱与碱乙比较，10位碳δ值向低场位移42.1 ppm（α效应），9位、11位、12位碳δ值分别向低场位移1.7、5.6、10.4 ppm（β效应），5位、13位、14位碳分别向高场位移8、17.6、3 ppm（γ效应）。将赣乌碱（具有9位及10位二羟基取代）与ranaconitine（具有9位羟基取代）比较，亦有同样的位移效应[5]，从而证实了碱丙中两个羟基的取代位置。综上所述，碱丙的化学结构推定为（2）。

大理翠雀碱甲为针状结晶，熔点185—188°C，分子量为495，分子式为$C_{26}H_{41}NO_8$，其结构测定另文报告。

实 验 部 份

实验所用植物采自云南大理。红外光谱用IR-450型分光光度计（KBr）测定。质谱用FINNIGAN-4510型质谱仪测定，采用20 ev的电子轰击电离源。核磁共振用BRUCKER WH-90脉冲傅立叶变换核磁共振波谱仪测定，$CDCl_3$作溶剂，TMS作内标。薄层层析用硅胶G硬板，展开系统：环己烷：二乙胺（4：1）；氯仿：甲醇：丙酮（4：1：1）。改良碘化铋钾试剂显色。

（1）$R^1=Me$　$R^2=H$　（3）R＝—N（2-甲基琥珀酰亚胺基：两个 C=O，一个 Me）　（5）R＝OH

（2）$R^1=Ac$　$R^2=OH$　　（6）R＝H

（4）$R= HNCOCH(Me)CH_2CONH_2$ 及 $HNCOCH_2CH(Me)CONH_2$

1.生物碱的提取分离

大理翠雀根粉3.1公斤，用70％乙醇冷浸（共三次，每次四天），滤去残渣，溶液蒸去溶剂后得到提取物592克。用1500毫升 2％的硫酸溶液溶解，滤去不溶物，滤液用氨水碱化至 pH 8—9，氯仿萃取（4×500毫升），无水硫酸钠干燥后，蒸去氯仿，得到总碱17克（得率0.55％）。

总碱17克，经硅胶柱层析，石油醚-丙酮（9：1）洗脱，每份收集约100毫升。第8—9份合并，经丙酮-石油醚重结晶，得到大理翠雀碱甲200毫克；第19—111份合并，得到 methyllycaconitine 7.16克（得率0.23％）。第4—6份经合并后，用石油醚处理，滤去不溶物，溶液蒸去溶剂，经中性氧化铝柱层析（石油醚-乙醚1：1洗脱），到得大理翠雀碱乙结晶192毫克（得率0.0062％）。第7份再经中性氧化铝柱层析，石油醚-丙酮（20：1）洗脱，分别得到大理翠雀碱丙120毫克（得率0.0039％）及大理翠雀碱甲50毫克（得率共0.0081％）。第112-120份（丙酮洗脱），合并后再经中性氧化铝柱层析，石油醚-丙酮-甲醇（8：2：0.2）洗脱，得到 delsemine 135毫克（得率0.0044％）。

2.大理翠雀碱乙（1）的鉴定

碱乙为棒状结晶（甲醇），熔点98—101°C。质谱（m/z）：479（M^+，3）、464（M^+—15，2）、448（M^+—31，100）、418（M^+—46—15，20）。红外光谱(cm^{-1})：

谱（δ）：1.06（3H，t，J＝7Hz，$-NCH_2CH_3$），3.05（1H，s，重水交换后消失，OH），3.26、3.28、3.31、3.44（各3H，s，$4\times OCH_3$），3.62（1H，d，J＝4.5 Hz，14—βH），5.08、4.96（2H，AB，$-OCH_2O-$）。碱乙的核磁共振碳谱数据见表1。

表1. 大理翠雀碱乙和碱丙的^{13}C核磁共振谱化学位移值

Table 1. The data of ^{13}C NMR spectra of talitine B and talitine C

碳	大理翠雀碱乙 talitine B	大理翠雀碱丙 talitine C	赣乌碱[5] finaconitine	[6] Ranaconitine
1	82.7 (d)	74.4 (d)	77.1 (d)	83.5
2	27.0 (t)	26.6 (t)	26.5 (t)	26.5
3	32.0 (t)	31.8 (t)	31.5 (t)	31.6
4	38.4 (s)	38.1 (s)	84.6 (s)	84.4
5	43.8 (d)	35.8 (d)	44.0 (d)	51.1
6	37.0 (t)	37.8 (t)	32.9 (t)	32.5
7	81.5 (s)	79.0 (s)	76.6 (s)	77.9
8	90.5 (s)	90.5 (s)	84.9 (s)	85.7
9	79.1 (s)	80.8 (s)	79.5 (s)	78.4
10	36.1 (d)	78.2 (d)	78.5 (s)	36.6
11	51.3 (s)	56.9 (s)	57.0 (s)	51.4
12	25.1 (t)	35.5 (t)	37.1 (t)	26.9
13	53.3 (d)	35.7 (d)	34.8 (d)	49.8
14	89.3 (d)	86.3 (d)	87.7 (d)	90.0
15	30.0 (t)	30.8 (t)	37.6 (t)	37.8
16	82.4 (d)	81.1 (d)	82.7 (d)	82.9
17	61.9 (d)	61.5 (d)	64.3 (d)	63.1
18	79.4 (t)	79.3 (t)	—	—
19	52.9 (t)	52.8 (t)	55.1 (t)	55.2
NCH_2	50.7 (t)	50.5 (t)	51.0 (t)	48.7
CH_3	14.2 (q)	13.9 (q)	14.5 (q)	14.4
1′	55.3 (q)	—	55.9 (q)	56.3
14′	57.8 (q)	58.0 (q)	57.9 (q)	58.0
16′	55.8 (q)	55.4 (q)	56.3 (q)	56.3
18′	59.3 (q)	59.5 (q)	—	—
$-OCH_2O-$	93.4 (t)	93.8 (t)	—	—
O＝C	—	•	—	—
CH_3	—	21.3 (q)	—	—
			••	••

•讯号埋在噪声中。 ••酯基碳讯号省略。

3.大理翠雀碱丙（2）的鉴定

碱丙为针状结晶（石油醚-丙酮），熔点238—241°C。质谱（m/z）：523（M^+，4）、508（M^+—15，2）、492（M^+—31，100）、464（M^+—59，20）。红外光谱（cm^{-1}）：3500、3450（OH）、1715、1250（OCOR）、1450、1370、1110、1085、1020、950、920。核磁共振氢谱（δ）：1.08（3H，t，J＝7Hz，$-NCH_2CH_3$），2.04（3H，s，$-OCOCH_3$），3.26、3.29、3.48（各3H，s，3×OCH_3），3.74（1H，d，J＝4.5Hz，14—βH），4.76（1H，dd，J_1＝4Hz，J_2＝7.5Hz，1—βH），4.98、5.06（2H，AB，$-OCH_2O-$）。碱丙的核磁共振碳谱数据见表1。

4. methyllycaconitine（3）的鉴定

methyllycaconitine(3)为无定形粉末，$C_{37}H_{50}N_2O_{10}$，质谱(m/z)：682（M^+，3）、667（M^+-15，10）、651（M^+-31，100）、216（20）、149（60）。红外光谱（cm^{-1}）：3450、1715、1720、1450、1390、1260、1180、1080。核磁共振氢谱（δ）：1.06（3H，t，J＝7Hz，$-NCH_2CH_3$），1.49（3H，d，J＝6.6Hz，$-CHCH_3$），3.26、3.35、3.35、3.42（各3H，s，4×OCH_3），7.17—8.16（4H，m，$-C_6H_4-$）。核磁共振碳谱（δ）：80.4（d）、26.1（t）、32.1（t）、37.6（s）、43.2（d）、90.8（d）、88.5（s）、77.6（s）、50.2（d）、38.2（d）、49.1（s）、28.7（t）、46.1（d）、84.0（d），33.7（t）、82.6（d）、64.5(d)、69.5（t）、52.3（t）、51.0（t）、14.1（q）、55.8（q）、57.8（q）、58.1（q）、56.3（q）、127.1（s）、133.1（s）、129.4（d）、133.6（d）、131.0（d）、130.1（d）、16.4（q）、37.0（d）、35.3（t）。与文献值[8]完全一致。

5. delsemine（4）的鉴定

delsemine(4)为无定形粉末，$C_{37}H_{53}N_3O_{10}$，质谱（m/z）：668（M^+—31，80）、452（40）、436（30）、405（55）、385（100）、192（60）。红外光谱（cm^{-1}）：3450、3420、1690、1685、1610、1490、1450、1300、1255、1085。核磁共振碳谱(δ)：83.9、26.4、32.4、37.6、43.3、91.0、88.5、77.6、50.5、38.0、49.1、29.0、46.1、83.9、33.9、82.6、64.6、69.7、52.4、51.0、14.1、55.8、57.9、58.1、56.3、168.3、115.2、141.6、120.7、134.8、122.7、130.4。与文献值[7]完全一致。

致谢：本所潘复根同志采集样品，闵天禄同志鉴定标本，本所植化室仪器组作各种谱图。

参考文献

〔1〕 王锋鹏，1982:有机化学，（3）:161—169。

〔2〕 中国科学院中国植物志编辑委员会，1979:中国植物志，27:327，科学出版社。

〔3〕 杨崇仁、郝小江、周俊，1979:云南植物研究，1（2）:41—42。

〔4〕 郝小江、陈泗英、周俊，1985:云南植物研究，7（2）:217—224。

〔5〕 蒋山好、朱元龙、朱任宏，1982:药学学报，17（4）282—287。

〔6〕 Pelletier, S. W., N. V. Mody, and O. D. Dailey, Jr., 1980: *Canadian Journal of Chemistry*, 58 (17) :1875—1879.

〔7〕 Pelletier, S. W., N. V. Mody, R. S. Sawhney and J. Bhattacharyya, 1977: *Heterocycles*, 7 (1) :327—339.

〔8〕 Pelletier, S. W., O. D. Dailey, Jr., and N. V. Mody, 1981: *Journal of Organic Chemistry*, 46: 3284—3293.

〔9〕 Pelletier, S. W., Z. Djarmati, S. Lajsic, and W. H. De Camp, 1976: *Journal of the America Chemical Society*, 98: 2617—2625.

〔10〕 Pelletier, S. W., 1970: Chemistry of the Alkaloids, 550, Van Nostrand Reinhold Company.

〔11〕 Yunusov, N. S., Ya. V. Rashkes, V. A. Telnov, and S. Y. Yunusov, 1969: *Khim. Prir. Soedin.*, 5: 515.

THE NEW DITERPENOID ALKALOIDS FROM THE ROOTS OF DELPHYNIUM TALIENSE

Chen Siying and Hao Xiaojiang

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract Three new diterpenoid alkaloids, talitine A, talitine B and talitine C were isolated from *Delphynium taliense* Franch. The structures of talitine B and talitine C were established as (1) and (2) by MS, IR, ^{1}H NMR and ^{13}C NMR. Methyllycaconitine (3) and delsemine (4) were also isolated from the same plant.

Key words *Delphynium taliense*; talitine B; talitine C